BEITRAG

ZUR

KENNTNISS DES HYDRASTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 27. JUNI 1892

VON

ALFRED THAUSS

AUS BERLIN.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. H. Wolf.
„ Cand. phil. C. Matthies.
„ Cand. phil. E. Asbrand.

BERLIN.

DRUCK: FUNCKE & NAETER, SO., KÖPENICKER STRASSE 114.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

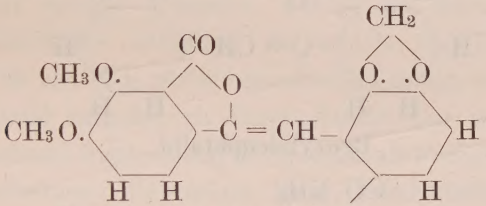
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0106

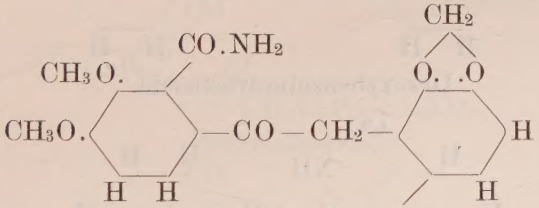
Einleitung.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Methylhydrastin hatten Freund und Heim[1]) das Methylhydrastamid und aus diesem durch Wasserabspaltung das Methylhydrastimid dargestellt. Die Beziehungen dieser drei Körper ergeben sich aus folgenden Formeln:



$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2$

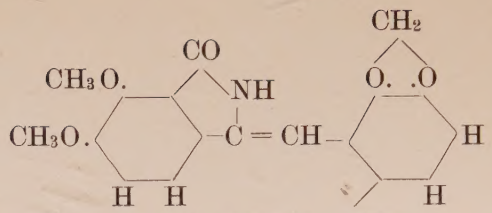
Methylhydrastin.



$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2$

Methylhydrastamid.

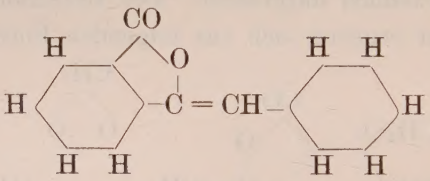
[1]) Ber. 23, 2897.



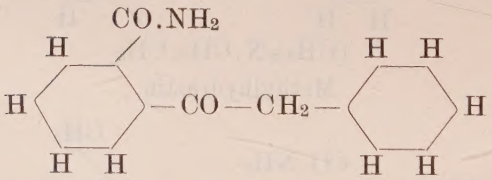
$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2$

Methylhydrastimid.

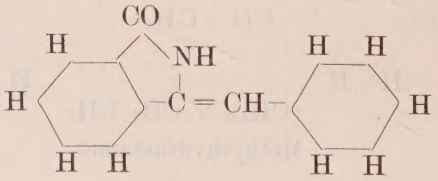
Wie schon früher Freund darauf hingewiesen hat, ist das Methylhydrastin nichts anderes als ein mehrfach substituirtes Benzylidenphtalid, das Methylhydrastamid ein Desoxybenzoïncarbonamid und das Methylhydrastimid ein Benzylidenphtalimid, wie man sich durch Vergleich mit den folgenden Formeln leicht überzeugt:



Benzylidenphtalid.



Desoxybenzoïncarbonamid.



Benzylidenphtalimid.

Für das Methylhydrastimid sowohl wie für das Benzylidenphtalimid sind die aliphatische Doppelbindung zwischen zwei Benzolringen und das tertiäre H = Atom in der Mitte besonders charakteristisch und machen namentlich die Imidbase befähigt, unter dem nitrirenden und oxydirenden Einfluss verdünnter Salpetersäure mannigfache Umwandlungen zu erleiden. Da gerade diese Reaktionen in einem Theile der vorliegenden Arbeit zum Gegenstande der Untersuchung gemacht worden sind, so mag eine kurze Uebersicht über das Verhalten ähnlich konstituirter Körper bei der Nitrirung und Oxydation hier eine Stelle finden.

Während eine ausserordentlich grosse Zahl von, im Phenylkern nitrirten, aliphatischen Derivaten der Benzolreihe bekannt ist, sind bis jetzt verhältnismässig nur sehr wenige gefunden, welche die Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten. So erhielt Gabriel[1]) durch Einleiten von NO_2 in die benzolische Lösung von Benzylidenphtalid zunächst ein durch Anlagerung von 2 NO_2 entstandenes Dinitrobenzylidenphtalid als wenig beständige Krystallmasse, die schon beim Umkrystallisiren aus warmen Lösungsmitteln, unter Abspaltung von HNO_2, in mono-Nitrobenzylidenphtalid überging:

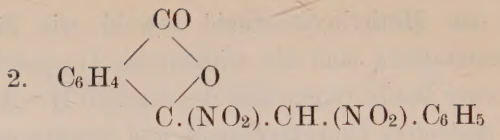
$$1.\quad C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C = CH.C_6H_5 \diagup O \end{array} + 2NO_2$$

Benzylidenphtalid

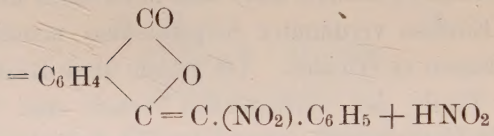
$$= C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 \diagup O \end{array}$$

Dinitrobenzylidenphtalid.

1) Ber. 11, 1017; 18, 1251, 1256, 3471.

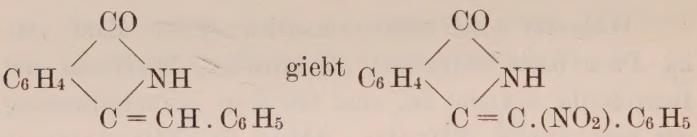


Dinitrobenzylidenphtalid



m. - Nitrobenzylidenphtalid.

In gleicher Weise giebt Benzalphtalimidin mit salpetriger Säure Nitrobenzalphtalimidin:



Benzalphtalimidin — Nitrobenzalphtalimidin.

Durch Nitrirung mittelst HNO_3 erhielten Anschütz und Romig[1]) aus Diphenyläthan mono- und di-Nitrodiphenyläthan, $C_6H_5.C_2H_3.NO_2$ und $C_6H_5.C_2H_2.(NO_2)_2$, und konstatirten damit, wie sie selbst sagen, die merkwürdige Thatsache, dass im Diphenyläthan sich der aliphatische Rest ausserordentlich viel leichter nitrirt als die Phenylgruppen.

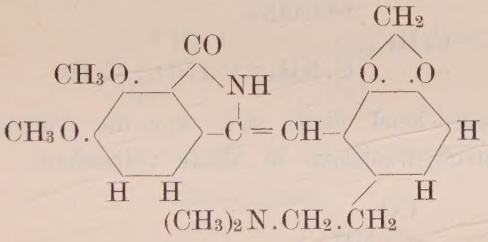
Besonders leicht scheint der Wasserstoff ungesättigter Seitenketten sich durch NO_2 ersetzen zu lassen. Durch Einleiten von NO_2 in eine kalte Lösung von Zimmtsäure, in Benzol erhielt so Gabriel[2]), unter gleichzeitiger Zerstörung der CO_2H-Gruppe, Phenylnitroäthylen, $C_6H_5.CH=CH(NO_2)$, wobei er wieder, wie beim

[1]) Ber. 18, 935.
[2]) Ber. 18, 2438.

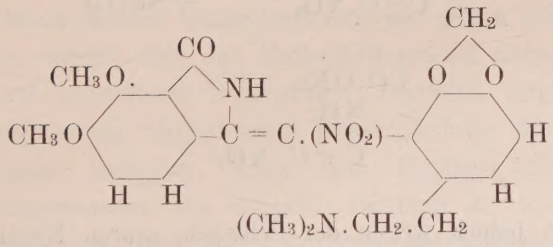
Benzylidenphtalid, die intermediäre Bildung des zersetzlichen Dinitrozwischenproduktes beobachten konnte.

In gleicher Weise gelang es Erdmann[1]), durch Einwirkung rother, rauchender HNO_3 auf Phenylisokrotonsäure $C_6H_5.CH{=}.CH.CH_2.CO_2H$, Phenylnitroäthylen, und durch Einwirkung von Salpetrigsäure-Gas auf Phenylmetakrylsäure, und Phenylangelikasäure in der Seitenkette nitrirte Produkte zu erhalten.[2])

Ein diesen Beispielen analoges Verhalten zeigt das Methylhydrastimid. Durch gelinde Erwärmung seines Nitrats mit verdünnter HNO_3 entsteht, wie im experimentellen Theil näher begründet werden wird, unter anderm auch ein Methylnitrohydrastimid, indem das am doppelt gebundenen mittleren C stehende H-Atom durch NO_2 ersetzt wird:



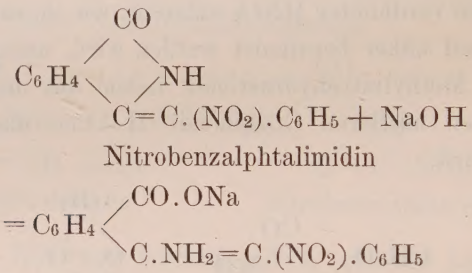
Methylhydrastimid.



Methylnitrohydrastimid.

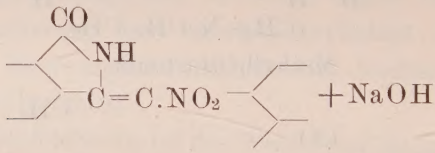
[1]) Ber. 17, 412.
[2]) Ber. 24, 2771.

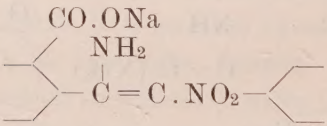
Durch den Eintritt der Nitrogruppe hat die ursprüngliche, in Alkalien völlig unlösliche Base zugleich einen schwach sauren Charakter erlangt, so dass sich das Methylnitrohydrastimid mit Leichtigkeit in freiem Alkali löst. Indess entspricht dieses Verhalten vollständig dem des Benzalphtalimidins, das, an sich unlöslich in Alkalien, ebenfalls erst durch Aufnahme von NO_2 die Fähigkeit erlangt, mit Basen Salze zu bilden. Gabriel[1]) erklärt dies durch eine Aufspaltung des Anhydridringes, entsprechend der Gleichung:



Nitrobenzalphtalimidin

Entsprechend dürfte sich auch die Auflösung des Methylnitrohydrastimids in Alkali vollziehen:



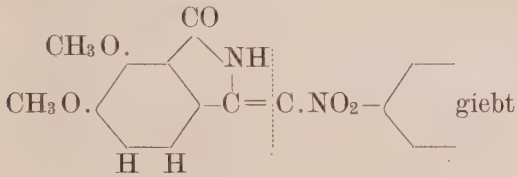


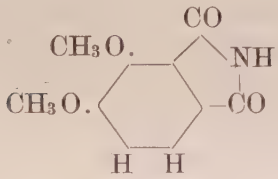
Da jedoch wegen der schwach sauren Natur des Methylnitrohydrastimids, die Salze mit Alkalien nicht

[1]) Ber. 18, 1252 u. 2440.

krystallisirbar sind, so liess sich ein scharfer Beweis für den Verlauf dieser Reaktion nicht beibringen.

Einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der angegebenen Constitution des Methylnitrohydrastimids giebt die Spaltung, die dasselbe durch Salpetersäure erleidet. Es zerfällt dabei an der Stelle der doppelten Bindung in der Art, dass der in der Figur links stehende Theil, unter Aufnahme von einem O-Atom, sich unverändert als Hemipinimid ausscheidet, während der Andere völlig zerstört wird:





Hemipinimid.

Nicht minder charakteristisch wie gegen nitrirende Mittel verhält sich das Methylhydrastimid auch gegen schwach oxydirende Substanzen. Dasselbe zeigt hier, vermöge seiner aliphatischen Doppelbindung, die eigenthümliche Reaktion, unter dem Einfluss schwacher Oxydationsmittel, die doppelte Bindung zu lösen und die Elemente eines H_2O_2-Moleküls aufzunehmen. Ein solches Verhalten aliphatischer Doppelbindungen ist in den letzten Jahren an einer grossen Zahl verschieden-

artiger Körper beobachtet worden. An den ungesättigten Säuren ist dasselbe namentlich von russischen Chemikern nachgewiesen und zur Darstellung zahlreicher hydroxylirter Derivate verwerthet worden. Es gelang auf diese Weise aus der Fumarsäure eine Bioxyfumarsäure, oder Traubensäure, aus der Maleïnsäure die inaktive Weinsäure zu erhalten[1]):

$$\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} CH.(OH).CO_2H \\ \cdot \\ CH.(OH).CO_2H; \end{matrix}$$

die Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, gab entsprechend eine Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2(OH_2)$, durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkoholischer Lösung,[2]) die Erukasäure eine Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}O_2.(OH)_2$, die Undecylensäure eine Dioxyundecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2.(OH)_2$.[3])

An einer andern Körperklasse, den Olefinen und entsprechenden Alkoholen, hat G. Wagner[4]) ein gleiches Verhalten der Doppelbindung nachgewiesen und gezeigt, dass bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung aus den Olefinen Glykole und aus den Alkoholen Glycerine entstehen:

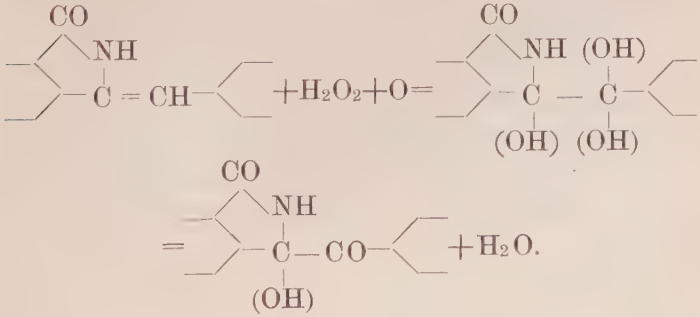
$$CH_2 = CH_2 + H_2O + O = CH_2(OH).CH_2.(OH).$$
$$CH_2 = CH.CH_2(OH) + H_2O + O$$
$$= CH_2(OH).CH.(OH).CH_2.(OH).$$

Die Ergebnisse seiner ausgedehnten Untersuchungen fasst dann Wagner in folgende allgemeine Regel zusammen: „Es ist sehr wahrscheinlich, dass überhaupt alle ungesättigten Verbindungen, welche doppelt ge-

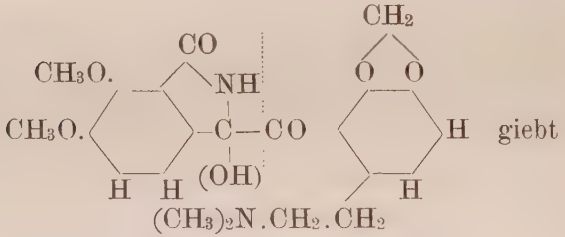
[1]) Tanatar, Ber. 12, 2293; 13, 1383; 13, 2150; 14, 713.
[2]) N. Spiridonoff, Journ. f. pr. Chem. 40, 243–51.
[3]) Hazura, Monatsh. f. Chem. 9, 469–74.
[4]) Ber. 21, 1230.

bundene Kohlenstoffatome enthalten, bei der Oxydation auf Kosten einer doppelten Bindung die Elemente eines H_2O_2-Moleküls fixiren und auf diese Weise Additionsprodukte bilden". Weiter sagt dann derselbe Forscher: „Eine direkte Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der doppelten Bindung findet bei der Oxydation überhaupt niemals statt, und die bisher als Spaltungsprodukte betrachteten Verbindungen entstehen durch weitere Oxydation der primär gebildeten Additionsprodukte, wie Glykole, Glycerine."

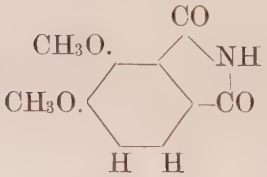
Mit diesen Regelmässigkeiten steht das Verhalten der Doppelbindung im Methylhydrastimid in vollem Einklang. Unter der schwach oxydirenden Wirkung sehr verdünnter Salpetersäure wird die Doppelbindung durch Anlagerung zweier (OH)-Gruppen ersetzt: zugleich aber wird, wie das allgemein bei der Oxydation tertiärer H-Atome zu geschehen pflegt, auch das an dem einen C haftende H-Atom in (OH) übergeführt, und die beiden nun an dasselbe C-Atom tretenden (OH)-Gruppen gehen durch Wasserabspaltung in die Ketongruppe über. Es resultirt daher ein Körper, der sich vom Methylhydrastimid nicht durch einen Mehrgehalt von $(OH)_2$, sondern nur durch einen solchen von O_2 unterscheidet:



Dass dieses Methyldioxyhydrastimid, im Sinne der Wagner'schen Auffassung dieser Oxydationen, in der That nur als Zwischenprodukt aufzufassen ist, lehrt die Spaltung, die dasselbe bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure mit grosser Leichtigkeit erleidet. Es zerfällt dabei an der Stelle der früheren Doppelbindung, wobei der eine Theil unter gleichzeitiger Oxydation der C.(OH)-Gruppe zu CO, in Hemipinimid übergeht, während der andere Theil völlig zerstört wird:



Methyldioxyhydrastimid

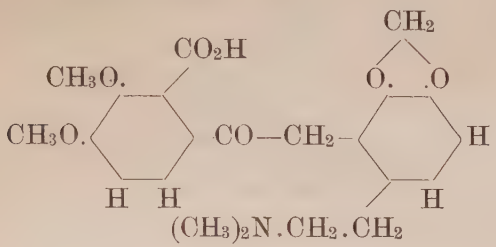


Hemipinimid.

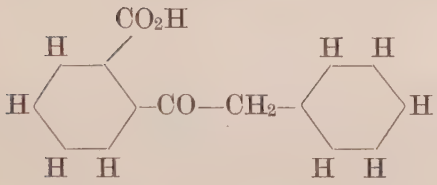
Während durch Eintritt eines Ammoniakrestes in das Methylhydrastin das Methylhydrastamid und Methylhydrastimid entstehen, bildet sich, wie Freund und Rosenberg[1]) gezeigt haben, durch Aufnahme eines H_2O-Moleküls aus dem Methylhydrastin das Methylhydrasteïn. Dasselbe erscheint daher, wie ein Vergleich der neben-

[1]) Ber. 23, 404.

stehenden Formeln lehrt, als eine mehrfach substituirte Desoxybenzoïncarbonsäure:



Methylhydrasteïn.



Desoxybenzoïncarbonsäure.

Durch die zwischen beiden Benzolkernen befindliche CO-Gruppe und die in ortho-Stellung dazu stehende CO_2H-Gruppe wird dem Methylhydrasteïn eine charakteristische Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylanin und Phenylhydrazin verliehen, indem es sich mit einem Molekül derselben unter Austritt von 2 H_2O zu eigenthümlichen ringförmigen Complexen vereinigt.

Diese Abspaltung zweier H_2O-Moleküle scheint in solchen Fällen immer einzutreten, sobald die Möglichkeit gegeben ist, dass ein Fünf- oder Sechs-Ring zu Stande kommt. So entsteht durch Vereinigung von Lävulinsäure mit Phenylhydrazin[1]), unter Austritt von

[1]) Ber. 19, Ref. 887.

2 H_2O, eine aus 4 C- und 2 N-Atomen bestehende, sehr beständige ringförmige Verbindung:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.(OH) + H_2N.NH.C_6H_5$$
$$= \begin{matrix} CH_3.C.CH_2.CH_2.CO \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ N \quad\quad N.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

und die entsprechende ungesättigte Säure, β-Acetylakrylsäure, giebt in gleicher Weise[1]):

$$CH_3.CO.CH=CH.CO.(OH). + H_2N.N.H.C_6H_5$$
$$= CH_3.C \begin{matrix} CH=CH \\ \diagup \quad\quad \diagdown \\ \| \quad\quad\quad CO \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ N \quad -\!- N.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Besonders zahlreiche Beispiele für diese Condensation finden sich bei den ortho-Keto- und ortho-Aldehyd-Carbonsäuren der aromatischen Reihe. Opiansäure z. B. vereinigt sich, wie Liebermann gefunden hat[2]), schon in der Kälte mit 1 HCl-Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zu Opianoximsäureanhydrid:

$$(CH_3O)_2 < C_6H_4 \begin{matrix} CHO \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ CO_2H \end{matrix} + H_2N(OH)$$
$$= (CH_3O)_2 < C_6H_4 \begin{matrix} CH=N \\ \diagdown \quad\quad | \\ CO-\!-O \end{matrix}$$

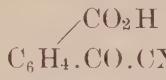
während bei Siedehitze durch Umlagerung das isomere Hemipinimid entsteht.

Wirkt statt HCl-Hydroxylamin HCl-Phenylhydrazin ein, so entsteht das entsprechende Hydrazid:

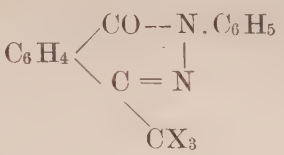
$$(CH_3O)_2 < C_6H_4 \begin{matrix} CO-\!-N.C_6H_5 \\ \diagdown \quad\quad | \\ CH=N. \end{matrix}$$

[1]) Ann. 253, 44.
[2]) Ber. 19, 2923 u. 763.

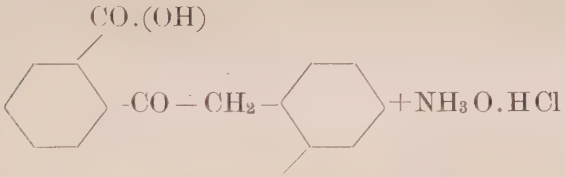
Dieselben Beobachtungen machte Roser[1]), als er das Verhalten der von der Phtalsäure sich ableitenden Ketonsäuren von der allgemeinen Formel

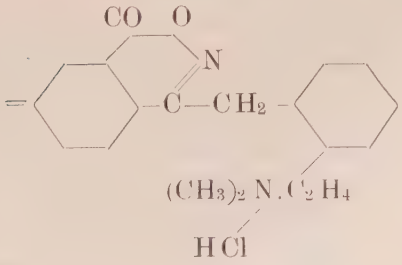


gegen Phenylhydrazin untersuchte; es entstanden regelmässig unter Austritt von 2 H_2O-Körper von der allgemeinen Form:

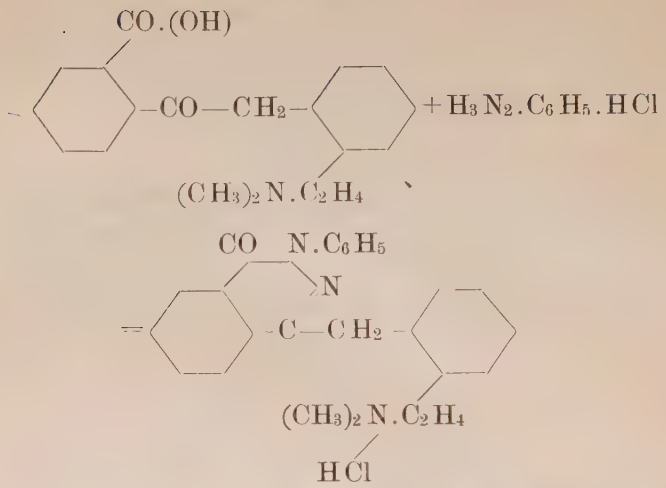


In völlig entsprechender Weise findet nun auch die Vereinigung von Methylhydrasteïn mit HCl-Hydroxylamin und HCl-Phenylhydrazin statt, wobei, da das Hydrasteïn noch eine tertiäre Amingruppe enthält, die HCl-Salze der neuen Basen entstehen:

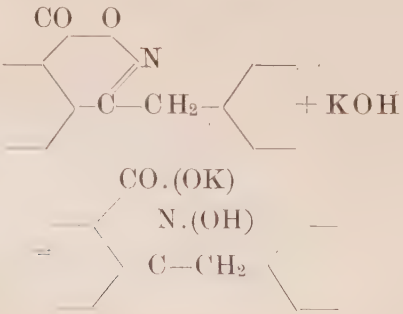




[1]) Ber. 18, 802.

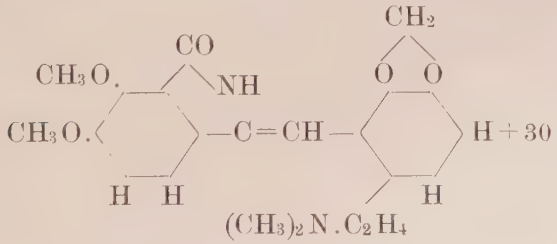


Bemerkenswerth ist dabei, dass das Hydrazid ein äusserst beständiger Körper ist, der selbst beim Kochen mit stärkster Kalilauge nicht verändert wird, während das Oxim, in Berührung mit Alkali, schon in der Kälte sich auflöst und auf Zusatz von Säuren unverändert wieder ausfällt. Es ist daher zu schliessen, dass bei der Auflösung eine Aufspaltung des Oximringes und Bildung eines Alkalisalzes der so entstehenden Säure stattgefunden hat:



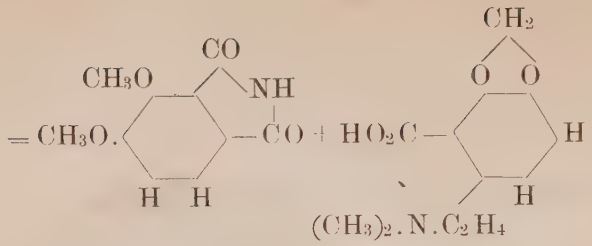
Experimenteller Theil.

Als Freund und Heim[1]) das Methylhydrastimid der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unterwarfen, erhielten sie einen rothgelben Krystallbrei, aus dem sie durch Extrahiren mit Aether Hemipinimid isolirten. Von dem in Aether unlöslichen Rückstand wurde vorerst nur festgestellt, dass er jedenfalls das Nitrat einer neuen, gelbgefärbten Base enthielt, der, wegen ihrer Löslichkeit in freiem Alkali, auch zugleich schwach saure Eigenschaften zukamen. Da sich nun bei der Oxydation der eine Theil der Imidbase so glatt als Hemipinimid abgespalten hatte, so lag die Vermuthung nahe, dass dieser unbekannte basische Körper den andern Theil des an der Stelle der Doppelbindung gespaltenen Methylhydrastimids darstellte, und dass daher die Oxydation im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen wäre:



Methylhydrastimid.

[1]) Ber. 23, 2897; Heim, Ing. Dis. Berlin, 1891, S. 36.



Hemipinimid Neue Base.

Die Carboxyl- und Amin-Gruppe im zweiten Spaltungsprodukt würden danach für die sowohl basische wie saure Natur desselben eine ungezwungene Erklärung gegeben haben. Ich unternahm es daher auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. M. Freund, diesen Oxydationsprocess eingehend zu untersuchen, um womöglich die Abscheidung des vermutheten zweiten Spaltungsproduktes durchzuführen.

Erscheinungen bei der Oxydation des Methylhydrastimids.

Die Oxydation der Imidbase wurde zunächst nach dem Verfahren ausgeführt, das schon Heim[1]) zum Zweck der Abspaltung des Hemipinimids angegeben hatte. Es wurden etwa 5 gr Methylhydrastamid mit der zehnfachen Menge einer zu gleichen Theilen aus gewöhnlicher, verdünnter Salpetersäure und Wasser bestehenden Mischung übergossen und vorsichtig erwärmt. Es tritt sogleich Auflösung der Base ein; das nun in Lösung befindliche Nitrat derselben geht aber sofort unter Wasserabspaltung in das Nitrat des Methylhydrastimids über, das sich nun wegen seiner Schwerlöslichkeit zum

[1]) Ing.-Dis. Berlin, 1891, S. 36.

grössten Theile in gelben Krystallen ausscheidet. Erwärmt man, unbekümmert hierum, weiter, so erfolgt bei etwa 80° ein Farbenumschlag von gelb in roth, und innerhalb weniger Sekunden ist das ausgeschiedene Nitrat der Imidbase gelöst, ohne dass eine sichtbare Gasentwickelung auftritt.

Die sofort abgekühlte, klare, rothbraune Lösung schied nun nach wenigen Minuten, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, einen dünnen, orangefarbenen Brei mikroskopischer Nädelchen (A) aus, die nach einiger Zeit durch Absaugen getrennt wurden. Aus dem immer noch dunkelroth gefärbten Filtrat krystallisirte bei 24-stündigem Stehen eine kleinere Menge einer heller gefärbten Substanz (B) aus. Die davon durch Absaugen getrennte Lösung sonderte dagegen, auch bei tagelangem Stehn, keinen festen Körper mehr ab: nur beim Uebersättigen mit Sodalösung fielen noch missfarbene, amorphe Flocken aus, deren Untersuchung gleichfalls einen krystallinischen Körper nicht mehr ergab.

Es hatte demnach die Oxydation der Imidbase zwei schon äusserlich durch die Art ihrer Ausscheidung und ihre Farbe gekennzeichnete Produkte ergeben. Die Ausbeute an beiden war jedoch wenig befriedigend: denn sie betrug bei dem zuerst ausgeschiedenen (A) etwa 10 % und bei dem späteren (B) kaum 5 % der angewandten Imidbase.

Wie schon Heim erwähnt hat, findet sich in dem gelben Krystallbrei (A) eine reichliche Menge von Hemipinimid, und dieses ist auch in dem zweiten Produkt (B) enthalten. In beiden Fällen ist das Hemipinimid gemischt mit Nitraten organischer Basen. Zur Abscheidung derselben vom Hemipinimid wurden beide

Oxidationsprodukte zuerst mit Soda behandelt, um die darin enthaltenen Nitrate in die freien Basen zu verwandeln. Fügt man dann kalte, verdünnte Essigsäure hinzu, so bleibt das Hemipinimid zurück, während die Basen als Acetate in Lösung gehen und mit Sodalösung wieder gefällt werden können. Es stellte sich bald heraus, dass in beiden Oxydationsprodukten ein Gemenge zweier Basen enthalten ist: die eine, tief gelb gefärbt, findet sich vorwiegend im ersten krystallinischen Anschuss (A), während die andere farblos ist und die Hauptmenge des zweiten Anschusses (B) ausmacht.

Da weitere Untersuchungen die Vermuthung wachriefen, dass der gelbe Körper eine Nitroverbindung und die weisse Substanz ein Oxydationsprodukt des Methylhydrastimids sei, so lag der Gedanke nahe, die Oxydation der Imidbase in verschiedener Weise auszuführen: zunächst mit stärkerer Säure, um vorzugsweise das Nitroprodukt zur Bildung zu bringen, dann aber mit sehr verdünnter Säure, um auch von dem farblosen Oxydkörper eine grössere Ausbeute zu erzielen.

Methylnitrohydrastimid.

$C_{22}H_{23}N_3O_7$.

Um zunächst den gelben Körper mittelst stärkerer Säure zu erhalten, wurden 2 g Methylhydrastamid im Becherglase mit sehr wenig Wasser zum Brei angerieben, mit 2 ccm verdünnter Salpetersäure übergossen (spec. Gew. 1,130), und nach erfolgter Auflösung mit weiteren 16 ccm. derselben Säure versetzt und gelinde über freiem Feuer erwärmt. Zuerst erfolgte wieder,

wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, die Ausscheidung des Nitrats der Imidbase, aber schon gegen 45° trat Farbenumschlag in roth und rasche Auflösung des ausgeschiedenen Salzes ein. Eine Gasentwickelung war hierbei nicht zu bemerken, wohl aber liess sich schwacher Geruch nach niederen Oxyden des Stickstoffs wahrnehmen. Die sofort abgekühlte dunkelrothe Lösung gestand in kurzer Zeit zu einem dicken Brei tiefgelber mikroskopischer Nädelchen, die nach einer halben Stunde von der rothen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Diese Oxydation wurde fünfzehnmal wiederholt, bis 30 g Methylhydrastamid verarbeitet waren. Es wurde hierbei deshalb nur mit kleinen Mengen gearbeitet, weil sich durch Vorversuche ergeben hatte, dass die Reaction dann gleichmässiger und mit grösserer Ausbeute verläuft.

Die auf dem Saugfilter hinterbleibenden, gesammelten gelben Massen wurden zur Entfernung der noch anhaftenden Salpetersäure mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Es ergab sich eine Ausbeute von 50 bis 55%, berechnet auf die Imidbase.

Aus dem braunrothen Filtrat krystallisirte bis zum anderen Tage ein Anschuss bedeutend heller gefärbter Nädelchen aus, jedoch in so geringer Menge, dass die weitere Verarbeitung nicht möglich war. Auch durch Sodalösung wurden nur geringe Mengen einer öligen, verharzenden Masse ausgefällt, sodass demnach mit der ersten Krystallisation die Ausbeute an dem Oxydationsprodukt erschöpft war. Die gelbe Masse wurde nun, zur Entfernung des Hemipinimids, wieder mit Sodalösung und verdünnter Essigsäure behandelt; die dunkelrothe essigsaure Lösung der Base wurde, zur Entfernung der

letzten Spuren von Hemipinimid, noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt und mit Sodalösung versetzt, worauf die freie Base sich in eigelben, amorphen Flocken ausschied. Der mit Wasser gut ausgewaschene und dann völlig getrocknete Niederschlag wurde in der etwa zehnfachen Menge siedenden Alkohols gelöst und heiss filtrirt. Aus der rothbraunen Lösung krystallisirte ziemlich rasch ein einheitlicher Körper in derben fast schwarzen Krystallen.

Bei fortgesetztem Umkrystallisiren nahm derselbe eine immer hellere Farbe an, bis er, nach wenigstens fünfmaligem Umkrystallisiren, analysenrein in prächtigen, hellrothen, stark glänzenden, dem Kaliumbichromat äusserlich ähnlichen Krystallen herauskam. Die Krystallisationsfähigkeit des Körpers in alkoholischer Lösung ist so bedeutend, dass sich ohne Schwierigkeit Krystalle bis zu 2 und 3 mm Grösse erhalten lassen.

Wie aus den analytischen Daten hervorgeht, ist die Substanz ein mono-nitrosubstituirtes Methylhydrastimid, das ausserdem noch mit einem Molekül Alkohol verbunden ist:

Berechnet für	Gefunden		
$C_{22}H_{23}N_3O_7 + C_2H_6O$	I.	II.	III.
C = 59.15	59,26	59,21	
H = 5,96	6,15	6,19	
N = 8,62			8,73.

I. 0,1916 Sbstz. gab 0,4164 CO_2, 0,1060 H_2O
II. 0,1840 „ „ 0,3995 „ 0,1025 „
III. 0,2015 „ „ 15,00 ccm N bei $t = 20^0$, $b = 773$

Der Alkohol ist in dem Körper so fest gebunden,

dass selbst bei mehrtägigem Stehen im Vacuum keine merkliche Gewichtsabnahme zu verzeichnen war; beim Erhitzen dagegen auf 70 –80° begann regelmässig die Substanz zu erweichen und sich oberflächlich zu zersetzen. Deutlicher zeigte sich die Gegenwart des Alkohols beim Erhitzen der Substanz im Schmelzpunktröhrchen: sie erweicht hierbei schon gegen 85°, schmilzt bei etwa 95° unter gelinder Gasentwickelung, wird dann wieder fest und schmilzt glatt bei 138° zu einer dunkelrothen, zähen Flüssigkeit, die bei 170° völlige Zersetzung erleidet. Auch eine noch nach Abschluss der Arbeit zufällig gemachte Beobachtung spricht für die Anwesenheit von Alkohol in dem Körper: es zeigte nämlich ein zur Aufbewahrung bestimmtes Präparat, das mehrere Monate unter Lichtabschluss gelegen hatte, unverkennbare Zeichen von Verwitterung, indem die rothen, stark glänzenden Krystalle ein amorphes Gefüge und gelbes, glanzloses Aussehen angenommen hatten.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der Körper auch gegen Chloroform. Kocht man z. B. die durch Sodalösung gefällte amorphe Base oder die Alkoholverbindung mit Chloroform, so erhält man beim Verdunsten der rothen Lösung kleine, orangefarbene Säulen, die Chloroform enthalten, da sie, völlig trocken und geruchlos, eine intensive, andauernde Chlor-Reaktion ergeben und im Augenblick des Uebergiessens mit Säure deutlichen Chloroformgeruch entwickeln. Da die Substanz äusserst leicht löslich ist, so gelang es jedoch nicht, sie analysenrein zu erhalten.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, durch Abscheidung auf nassem Wege die Base in analysenreinem Zustande, frei von Lösungsmitteln zu erhalten.

Zu dem Zweck wurde wiederholt die essigsaure Lösung des reinen Alkoholkörpers mit Sodalösung gefällt, die ausgeschiedene, amorphe Base mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum zum konstanten Gewicht getrocknet. Die für Kohlenstoff erhaltenen Zahlen waren jedoch meist 1 bis 3% zu hoch, sodass danach die freie Base an sich nicht beständig zu sein scheint. Dafür spricht auch der Umstand, dass sie, namentlich im Licht, bald eine immer dunklere Farbe annahm.

In Wasser und wässrigem Alkohol ist sowohl die amorphe Base wie die Alkoholverbindung unlöslich; beim Erhitzen damit schmelzen sie unter teilweiser Zersetzung zu einem harten, rothen Klumpen zusammen. Dagegen lösen sie sich leicht in freiem Alkali, eine Eigenschaft, die sich nach dem in der Einleitung Gesagten durch Aufspaltung des Imidanhydridringes erklärt. Die Acidität ist jedoch eine so geringe, dass die Salze mit Alkalien nicht krystallisiren und die Salze mit Säuren schon durch CO_2 zersetzt werden.

Salze des Methylnitrohydrastimids.

Die Salze der Nitrobase mit starken Säuren sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und frei von Krystallwasser. In kaltem, reinem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht mit goldgelber Farbe, in Wasser dagegen, welches freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, in der Kälte fast gar nicht. Heisses Wasser, sowie heisser wässriger Alkohol nimmt sie sehr leicht mit dunkelrother Farbe auf; auch in siedendem absolutem Alkohol sind sie, mit alleiniger Ausnahme des Nitrats, leicht löslich und lassen sich ohne Schwierigkeit daraus umkrystallisiren.

Chlorhydrat. $C_{22}H_{23}N_3O_7.HCl$.

Beim Einleiten trockenen HCl-Gases in die heisse alkoholische Lösung der Base scheidet sich nach einigen Minuten das Chlorhydrat in zu Flocken zusammen geballten, gelben, seideglänzenden Nadeln ab, vom Schmelzpunkt 202/3.

Analysen:

I. 0,1948 Sbstz. gab 0,3960 CO_2, 0,0932 H_2O
II. 0,2290 „ „ 0,4631 „ 0,1110 „
III. 0,2912 „ „ 0,0894 AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3O_7.HCl$.	Gefunden I.	II.	III.
C = 55,29	55,44	55,15	
H = 5,02	5,31	5,34	
HCl = 7,64			7,80.

Nitrat. $C_{22}H_{23}N_3O_7.HNO_3$.

Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure zur möglichst kalten, alkoholischen Lösung der Base fällt sofort das Nitrat in äusserst kleinen, gelben Nädelchen aus, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 212 zeigen.

Analysen:

I. 0,1606 Sbstz. gab 0,3103 CO_2 0,0720 H_2O
II. 0,2250 „ „ 0,4655 „ 0,1044 „

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3O_7.HNO_3$	Gefunden I.	II.
C = 52,38	52,69	52,78
H = 4,76	4,98	5,16

Saures Sulfat. $C_{22}H_{23}N_3O_7.H_2SO_4$.

Giebt man verdünnte Schwefelsäure zur heissen,

concentrirten, alkoholischen Lösung der Base, so beginnt beim Erkalten das Salz in prachtvollen, glänzenden, goldgelben Nadeln auszukrystallisiren, die regelmässig concentrisch gruppirt sind und bei 250° schmelzen.

Analysen:

I. 0,2710 Sbstz. gab 0,4868 CO_2 0,1176 H_2O
II. 0,2165 „ „ 0,0931 $BaSO_4$

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3O_7.H_2SO_4$	Gefunden I.	II.
C = 48,99	48,99	
H = 4,64	4,82	
H_2SO_4 = 18,18		18,07.

Neutrales Sulfat. $(C_{22}H_{23}N_3O_7)_2.H_2SO_4$.

Fügt man zur concentrirten essigsauren Lösung der Base vorsichtig einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so fällt sofort eine dichte Wolke gelber mikroskopischer Nadeln aus, die aus starkem Alkohol schön concentrisch geordnet auskrystallisiren, mit dem Schmelzpunkt 195/6. Die Säurebestimmung zeigte, dass hier das neutrale Sulfat vorlag:

0,3100 Sbstz. gab 0,0733 $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
H_2SO_4 = 10,00	9,94.

Methylnitrohydrastimidmethyljodid.

Da der Nitrokörper eine tertiäre Amingruppe enthält, so war zu erwarten, dass er mit Methyljodid ein Additionsprodukt bilden würde. Als zu dem Zweck die alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss von Jodmethyl gekocht wurde, schied sich schon nach

wenigen Sekunden eine reichliche Menge kleiner orangerother Blättchen aus. Dieselben lösen sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol und werden am besten aus starkem (90 %) Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie langsam in schönen, orangerothen, vier- und sechsseitigen Tafeln herauskommen, die meist an den Ecken eigenthümlich abgerundet sind. Die intensive Halogenreaktion, die der Körper gab, sowie die Analyse, bestätigten, dass in ihm das Jodmethylat der Nitrobase vorlag:

0,1577 Sbstz. gab 0,2734 CO_2 0,0694 H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3O_7.CH_3J$	Gefunden
C = 47,34	47,28
H = 4,46	4,88.

Die Substanz schmilzt nicht, sondern beginnt nur gegen 250° zu verkohlen.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Methylnitrohydrastimid. Hemipinimid.

Enthielt der Nitrokörper noch den ganzen Complex der Imidbase, so stand zu erwarten, dass sich aus ihm, ähnlich wie aus der Imidbase selbst, Hemipinimid abspalten liesse. Um das zu entscheiden, wurde ½ g des reinen Alkoholkörpers mit mässig verdünnter Salpetersäure einige Minuten gekocht. Es war eine deutliche Gasentwickelung und Geruch nach salpetriger Säure wahrzunehmen, und die dunkelrothe, eingedampfte Lösung erfüllte sich beim Erkalten rasch mit langen, verfilzten, weissen Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren

aus heissem Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt 226/7 und wurden hierdurch wie durch die blaue Fluoressenz ihrer wässrigen Lösung als Hemipinimid erkannt.

Constitution des Methylnitrohydrastimids.

Durch die Addition von Jodmethyl, die Abspaltung von Hemipinimid, sowie durch die Analysen ist der Beweis erbracht, dass der Nitrokörper ein mono-Nitroderivat des ganzen Complexes der Imidbase ist. Was nun den Ort betrifft, an welchem sich die Nitrogruppe im Molekül befindet, so folgt aus dem in der Einleitung hierüber Gesagten, dass die Nitrogruppe kaum anderswohin als an die Stelle des mittleren, tertiären H-Atoms getreten sein kann. Damit darf, wie ich glaube, die Constitution des Methylnitrohydrastimids als aufgeklärt zu betrachten sein.

Methyldioxyhydrastimid.

$C_{22}H_{24}N_2O_7$.

Zur Darstellung des vermuthlichen Oxydationsproduktes wurde die Imidbase mit bedeutend schwächerer Säure behandelt. 30 g Methylhydrastamid wurden in Portionen von je 2 g mit 36 ccm Wasser und 12 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,130, übergossen, und die erhaltene klare Lösung über freiem Feuer erwärmt. Es scheidet sich dann wieder das Nitrat der Imidbase ab, das bei weiterem Erhitzen theilweise wieder in Lösung geht. Wird nun die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt, so tritt plötzlich der Farbenumschlag in roth ein, und das noch nicht gelöste Salz geht schnell in Lösung. Sollte die Rothfärbung trotz des Kochens nicht sogleich

eintreten, so geschieht es doch sofort auf weiteren Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure.

Aus der schnell abgekühlten hellrothen Lösung scheiden sich bald, namentlich beim Reiben mit dem Glasstabe, gelbe Krystallflocken aus, die nach 10 bis höchstens 15 Minuten durch Absaugen getrennt wurden. Sie betragen kaum 15 % der Imidbase und bestehen wieder ausschliesslich aus dem Nitrat der Nitrobase und Hemipinimid zu etwa gleichen Theilen.

Die gesammelten und in ein weites Becherglas gegossenen Filtrate dagegen begannen nun bald gelblichweisse, flockige Massen auszuscheiden, die nach einigen Stunden die ganze Lösung breiartig erfüllten und nach etwa 10stündigem Stehen durch Absaugen getrennt wurden. Lässt man sie länger in der salpetersauren Flüssigkeit, so tritt leicht weitergehende Zersetzung ein und die Ausbeute verringert sich beträchtlich. Bei genauer Innehaltung der Vorschrift lässt sich dagegen eine Ausbeute bis zu 45 % der Imidbase erzielen. Zur Befreiung von Hemipinimid wurde das gelbe Oxydationsprodukt wieder mit Sodalösung und verdünnter Essigsäure behandelt, wobei geringe Mengen Hemipinimid zurückblieben. Aus der essigsauren Lösung wurde durch Sodalösung eine gelbe, amorphe Masse gefällt, die, nach 24stündigem Stehen, durch Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge getrennt und, völlig trocken, in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst wurde. Aus der heiss filtrirten, rothen Lösung schied sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge einheitlicher, gelber Nadeln ab, die durch fünf- bis sechsmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol ein blendend weisses, seideglänzendes Aussehen annahmen und bei 151° schmolzen.

Die Substanz ist, wie die Analysen darthun, durch Eintritt zweier O-Atome in das Methylhydrastimid entstanden, sodass ihr demnach die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_7$ zukommt:

I. 0,1971 Sbstz. gab 0,4432 CO_2, 0,1056 H_2O.
II. 0,1952 „ „ 0,4408 „ 0,1115 „
III. 0,1859 „ „ 0,4198 „ 0,1002 „
IV. 0,1921 „ „ 11,4 ccm N, bei t = 26,5, b = 758,5.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{22}H_{24}N_2O_7$	I.	II.	III.	IV.
C = 61,68	61,32	61,58	61,59.	
H = 5,61	5,94	6,34	5,98.	
N = 6,54				6,60.

Heisser, absoluter Alkohol nimmt etwa 30% von dem Körper auf: in nicht zu verdünntem Alkohol ist er ebenfalls löslich: in Wasser dagegen nur durch längeres Kochen und, wie es scheint, unter gleichzeitiger Zersetzung, da die Lösung sich unter Aufschäumen bräunte und selbst bei mehrtägigem Stehen keinen festen Körper mehr ausschied. Die Substanz besitzt sowohl basische, wie schwach saure Eigenschaften, da sie sich in Säuren und freiem Alkali mit Leichtigkeit löst. Die Acidität findet, wie in der Einleitung erläutert ist, in der Existenz einer (OH)-Gruppe im Molekül eine einfache Erklärung.

Salze des Methyldioxyhydrastimids.

Rührt man die Base mit Wasser an und fügt einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure hinzu, so erstarrt das Ganze zu einem gelatinösen Brei des entsprechenden Salzes, das unter dem Mikroskop in Form langer, sehr

feiner, concentrisch geordneter Nadeln erscheint. Dieselben sind sehr wasserhaltig und schmelzen schon wenige Grade über 100°, selbst wenn sie im Trockenschrank einige Stunden bis zu oberflächlicher Bräunung erhitzt worden sind. Ein bestimmter, konstanter Schmelzpunkt war auf diese Weise nicht zu gewinnen. Es wurde daher HCl-Gas in die wasserfreie, alkoholische Lösung der Base geleitet: allein das entstandene Chlorhydrat krystallisirte nicht, sondern hinterblieb beim Verdunsten des Alkohols als glasige, grünlich durchscheinende Masse. Diese wurde nun wieder mit wenig Wasser aufgenommen, und durch Platinchlorid daraus das Doppelsalz in orangerothen Flocken ausgefällt. Dasselbe löst sich leicht in heissem, wässrigen Alkohol und krystallisirt in regelmässig büschelförmig gruppirten Nadeln wieder aus, vom Schmelzpunkt 203—5. Da es beim Erhitzen beständig zu sein schien, so wurde es zur Analyse bei 110—115° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analyse: 0,3620 Sbstz. gab 0,0568 Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{22}H_{24}N_2O_{27})_2H_2PtCl_6$	
Pt = 15,34.	15,68.

Methyldioxyhydrastimidmethyljodid.

Zur Darstellung des Jodmethylats wurde die alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss von Jodmethyl 15 Minuten gekocht. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein zähes, gelbliches Oel, das bald zu harten Krusten erstarrte und aus Alkohol sich immer wieder als Oel ausschied. Aus concentrirter, wässriger Lösung krystallisirte der Körper in undurchsichtig weissen,

sehr kleinen, concentrisch gruppirten Prismen, aus verdünnteren Lösungen dagegen in grossen, wasserhellen Säulen. Auch die kleinen, undurchsichtigen Prismen gehen bei längerem Stehen der Lösung allmählich in die durchsichtigen Krystalle über.

Das Wasser ist in dem Körper sehr fest gebunden. Er wurde daher zur Analyse mehrere Stunden bei 105—110° und zuletzt bei 120—125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und zeigte dann unverändert den Schmelzpunkt 190°.

Analyse: 0,1834 Sbstz. gab 0,3198 CO_2, 0,0874 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{22}H_{24}N_3O_7.CH_3J$	
C = 48,42	47,55
H = 4,74	5,16.

Dass Kohlenstoff hierin etwas zu niedrig und Wasserstoff etwas hoch gefunden wurde, beruht höchst wahrscheinlich nur darauf, dass das schwer auszutreibende Krystallwasser noch in geringer Menge in dem Körper enthalten war. Eine Wiederholung der Analyse machte der Mangel an dem schwer zugänglichen Material unmöglich.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Methyldioxyhydrastimid. Hemipinimid.

Gegen nicht zu verdünnte Salpetersäure ist die Base schon in der Kälte wenig beständig. Als ½ g mit ganz verdünnter Säure erhitzt wurde, machte sich sofort eine Gasentwickelung bemerkbar, die auch fortdauerte, als das Gefäss vom Feuer genommen wurde. Als dann

noch einige Minuten gekocht wurde, begannen lange weisse Nadeln sich am Rande der Flüssigkeit auszuscheiden, und beim Erkalten erfüllte sich die letztere vollständig mit denselben. Sie zeigten, mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 227/8 und wurden auch durch ihre sonstigen Eigenschaften als Hemipinimid erkannt.

Constitution des Methyldioxyhydrastimids.

Durch die Addition von Jodmethyl, die Abspaltung von Hemipinimid und durch die Analysen ist der Beweis geführt, dass der „Methyldioxyhydrastimid" genannte Körper noch den ganzen Complex der Imidbase enthält und sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 O-Atomen von derselben unterscheidet. Die durch letzteren Umstand bedingten Veränderungen im Molekül sind in der Einleitung begründet und stehen mit den Reaktionen des Körpers in völligem Einklang. Derselbe erscheint daher, um es hier noch einmal hervorzuheben, als Uebergangs-Oxyationsprodukt von der Imidbase zum Hemipinimid.

Auch die Existenz der CO-Gruppe in ihm scheint sich erweisen zu lassen; denn während die freie Base sich nur schwer in heissem Wasser löst, ging sie beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl-Hydroxylamin und HCl-Phenylhydrazin äusserst leicht in Lösung. Die daraus durch Sodalösung gefällten Basen zeigten andere Löslichkeitsverhältnisse, doch liessen sich aus Mangel an Material die Beobachtungen nicht weiter verfolgen.

Methylhydrasteïn-Oximanhydrid.

$C_{22}H_{24}N_2O_6$.

Da aus den Untersuchungen von Freund in Ge-

meinschaft mit Rosenberg und Philips[1]) die Existenz einer CO-Gruppe im Methylhydrasteïn mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorging, so stand zu erwarten, dass das Methylhydrasteïn mit Hydroxylamin nach Art der Ketone reagiren würde.

Um die Reaktion auszuführen, ist es zweckmässig, einen beträchtlichen Ueberschuss von HCl-Hydroxylamin anzuwenden, da, wie durch eine Reihe von Vorversuchen festgestellt wurde, nur dann der Vorgang in der beabsichtigten Weise verläuft. Es wurden daher 6 g Methylhydrasteïn mit einer mässig concentrirten, wässrigen Lösung von 4 g HCl-Hydroxylamin zum Sieden erhitzt, wobei sehr rasch Auflösung eintrat. Die schwach gelb gefärbte, klare Lösung wurde noch eine halbe Stunde im Kochen erhalten und dann auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Der breiige Rückstand wurde zur Entfernung des überschüssigen Hydroxylamins und zugleich gebildeten Salmiaks zwei bis dreimal mit einer geringen Menge sehr verdünnter Salzsäure einige Minuten in der Kälte digerirt und dann in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Aus der durch Zusatz von kaltem Wasser schnell wieder auf wenigstens 50° abgekühlten Lösung fiel durch Sodalösung eine reichliche Menge fast weisser, schwerer Flocken aus, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Die Ausbeute ist bei genauer Innehaltung des angegebenen Weges fast quantitativ; wird jedoch das überschüssige Hydroxylamin nicht völlig ausgewaschen, oder wird der Körper bei Temperaturen über 50° durch Sodalösung ausgefällt, so verringert sie sich beträchtlich. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alko-

[1]) Ber. 23, 404; Ing.-Dis. Berlin, 1891.

hol wurde die Substanz in silberglänzenden, sehr regelmässig sechsseitigen grossen Blättchen erhalten, vom Schmelzpunkt 158.

Sie ist durch Vereinigung von Methylhydrasteïn mit einem Molekül Hydroxylamin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden und enthält ausserdem, wie die Analysen darthun, ein Molekül Krystallalkohol, wodurch der hohe Glanz bedingt wird:

I. 0,1839 Sbstz. gab 0,4245 CO_2, 0,1079 H_2O.
II. 0,1934 „ „ 10,9 ccm N, bei t = 21, b = 759.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{24}N_2O_6 + C_2H_6O$	I.	II.
C = 62,88	62,95	
H = 6,55	6,52	
N = 6,12		6,43.

Der Alkohol entweicht allmählich an der Luft und wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 80—85° völlig ausgetrieben. 0,2884 Sbz. verloren hierbei an Gewicht 0,0286 g.

Berechnet	Gefunden
10,04	9,92.

Der Rückstand wurde ebenfalls analysirt:

0,1952 Sbstz. gab 0,4620 CO_2, 0,1074 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{22}H_{24}N_2O_6$	
C = 64,08	64,54
H = 5,83	6,11.

In Wasser ist der Körper kaum löslich; wasserfreier Alkohol nimmt in der Siedehitze etwa 20% von

ihm auf und scheidet ihn beim Erkalten schnell und vollständig wieder aus. Er besitzt vorwiegend basische Eigenschaften, ist jedoch, wenn auch etwas schwierig, in Alkalien ebenfalls löslich, wobei, wie in der Einleitung ausgeführt ist, eine Aufspaltung des Anhydridringes anzunehmen ist.

Salze der Base.

Die Base bildet mit starken Säuren gut charakterisirte Salze, die sämmtlich sehr wasserhaltig sind und beim Erhitzen ihr Wasser nur unter gleichzeitiger Zersetzung abgeben. Sie sind ziemlich leicht in kaltem, reinem Wasser, schwieriger in solchem, welches freie, starke Säure enthält, sehr leicht in heissem und heissem wässrigen Alkohol löslich. Absoluter Alkohol löst sie nur sehr schwierig und scheidet sie beim Erkalten wasserfrei wieder aus.

Chlorhydrat. $C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl$.

Es wurde dargestellt durch Zutröpfeln von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base oder durch Auflösen derselben in verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus reinem Wasser in äusserst kleinen, zu öligen Streifen vereinigten, quadratischen Tafeln, aus salzsäurehaltigem Wasser oder aus 90 %. Alkohol dagegen in denselben, weit grösseren und glänzenden Krystallen, vom Schmelzpunkt 221°. Dasselbe Salz entsteht auch beim Kochen von Methylhydrastein mit HCl-Hydroxylamin in wässriger Lösung. Es enthält, wie die Analysen zeigen, 3 Moleküle Krystallwasser:

I. 0,1796 Sbstz. gab 0,3480 CO_2, 0,1010 H_2O.
II. 0,1676 „ „ 0,0474 AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6HCl + 3H_2O$		I.	II.
C	= 52,74	52,84.	
H	= 5,97	6,24.	
HCl	= 7,26		7,19.

Da es, um auch an den Salzen die Anhydridbildung der Base zu zeigen, wünschenswerth war, dieselben wasserfrei zu erhalten, so wurde trockenes HCl-Gas in die alkoholische Lösung der Base geleitet, wobei alsbald das wasserfreie Chlorhydrat in mikroskopisch kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln ausfiel. Die Analyse zeigte, dass auch in den Salzen die Anhydridbildung der Base bestehen bleibt:

0,1708 Sbstz. gab 0,3706 CO_2, 0,0896 H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6HCl$		Gefunden
C	= 58,87	59,17
H	= 5,57	5,82.

Nitrat. $C_{22}H_{24}N_2O_6.HNO_3$.

Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure zur kalten, alkoholischen Lösung der Base krystallisirt nach kurzer Zeit das Nitrat in wasserhaltigen, quadratischen Tafeln. Um das Salz wasserfrei zu erhalten, wurde es durch halbstündiges Kochen mit 400—500 Theilen absoluten Alkohols gelöst: die Lösung wurde, da das Salz bei der starken Verdünnung nur schwierig sich wieder ausscheiden würde, um reichlich die Hälfte eingedampft und sofort in den Exsikkator über Schwefelsäure gestellt. Am anderen Tage hatte

sich das wasserfreie Nitrat an den Wandungen der Schale in Form kleiner, schiefer Prismen ausgeschieden, die ein schweres, sandiges Krystallpulver bilden.

Analyse: 0,1639 Sbstz. gab 0,3353 CO_6, 1,0790 HO.

Berechnet für	Gefunden
$C_{22}H_{24}N_2O_6HNO_3$	
C = 55,58	55,78
H = 5,27	5,35

Saures Sulfat. $C_{22}H_{24}N_2O_6.H_2SO_4$.

Wie die vorigen Salze, so kommt auch das Sulfat auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Säure zur alkoholischen Lösung der Base in schönen, quadratischen Tafeln heraus. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde es, in derselben Weise wie das Nitrat, wasserfrei in sehr schönen, grossen, silberglänzenden, regelmässig sechsseitigen Blättchen erhalten. Dieselben enthalten jedoch, wie die Analysen und das Verhalten beim Schmelzen darthun, ein Molekül Alkohol, das so fest gebunden ist, dass es nicht ausgetrieben werden kann, ohne dass der Körper zugleich Zersetzung erleidet.

Analysen:

I. 0,2003 Sbstz. gab 0,3804 CO_2, 0,1055 H_2O.
II. 0,2842 „ „ 0,1156 $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{24}N_2O_6.H_2SO_4 + C_2H_6O$	I.	II.
C = 51,79	51,79	
H = 5,76	5,85	
H_2SO_4 = 17,62		17,11.

Im Schmelzröhrchen erweichte das Salz schon bei 80°, war bei 90° geschmolzen und begann bei 110° sich zu zersetzen.

Jodmethylat. $C_{22}H_{24}N_2O_6.CH_3J$.

Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl, so trübt sie sich nach kurzer Zeit und scheidet ein gelbliches, zähes Oel aus, das nach dem Verdunsten des Alkohols zu harten Krusten erstarrt. Diese sind kaum löslich in Alkohol, ziemlich leicht dagegen in heissem Wasser und verdünntem Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden sie in derben, schiefen Prismen von schwach gelblicher Farbe erhalten, mit dem Schmelzpunkt 155/6. Diese enthalten, wie aus den Analysen hervorgeht, 2 Moleküle Wasser und stellen das Jodmethyl-Additionsprodukt der Base dar:

0,1937 Sbstz. gab 0,3314 CO_2, 0,0935 H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6.CH_3J. + 2H_2O$	Gefunden
C = 46,77	46,66
H = 5,25	5,36

Durch 4stündiges Erhitzen auf 125—130° wurde das Wasser ausgetrieben:

I. 0,4053 Sbstz. verlor hierbei an Gewicht: 0,0236 g H_2O,
II. 0,3399 „ „ „ „ „ 0,0201 „ „

Berechnet auf 2 H_2O	Gefunden	
	I.	II.
H_2O = 6,10	5,82	5,91.

Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat.

Concentrirte, kochende Kalilauge wirkt zwar auch

auf das feste Jodmethylat schon oberflächlich ein, doch bleibt auch nach längerem Erhitzen ein beträchtlicher Theil desselben unzersetzt zurück. Es wurde daher gepulvertes Kali in die kochende, concentrirte wässrige Lösung eingetragen, wobei sich sogleich intensiver Geruch nach Trimethylamin bemerkbar machte. Nach kurzer Zeit trat auch Trübung ein, und an der Oberfläche schied sich schnell ein gelbliches, dünnflüssiges Oel aus, das bei weiterem Kochen fast schwarz und sehr zähe wurde.

Die Erscheinung beruht darauf, dass aus dem zuerst in normaler Weise abgeschiedenen, stickstoffärmeren Körper durch weitere Einwirkung der Kalilauge ein Kaliumsalz unter Aufspaltung des Anhydridringss entsteht, so dass die zuletzt erhaltene zähe Masse dieses Kaliumsalz darstellt. Dasselbe löste sich in wenig kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe.

Beim Uebersättigen der Lösung mit Essigsäure fiel ein gelbliches, bald erstarrendes Oel aus, welches zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Alkalis noch einmal in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst wurde. Aus der völlig erkalteten Lösung wurde durch viel Wasser eine reichliche Menge schwerer, weisser Flocken gefällt, die durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in hellgelben, schiefen, sechsseitigen Säulen erhalten wurden, vom Schmelzpunkt 184/5.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und ziemlich leicht in heissem Alkohol. Er ist aus dem Jodmethylat durch Abspaltung von $N.(CH_3)_3$ und HJ entstanden, wie durch die folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_{22}H_{24}N_2O_6.CH_3J + KOH = C_{20}H_{17}NO_6 + N.(CH_3)_3 + KJ + H_2O.$$

Analyse: 0,1854 Sbstz. gab 0,4452 CO_2, 0,0800 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{20}H_{17}NO_6$	
C = 65,40	65,47
H = 4,63	4,85.

Methylhydrasteïn - Phenylhydrazonanhydrid.

$C_{28}H_{29}N_3O_5$.

In gleicher Weise wie mit Hydroxylaminchlorhydrat reagirt Methylhydrasteïn auch mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Die Ausbeute entspricht hierbei fast dann völlig der theoretischen, wenn genau ein Molekül oder nur ein sehr geringer Ueberschuss angewandt wird. Es wurden daher in die heisse Lösung von 2,7 g HCl-Phenylhydrazin 8 g Methylhydrasteïn eingetragen, worauf sofort Auflösung desselben erfolgte. Nach halbstündigem Kochen wurde die gelbliche Lösung, behufs schneller Abkühlung, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und mit Sodalösung das bisher als Chlorhydrat gelöste Condensationsprodukt als gelbliches, schnell zu einem harten Klumpen erstarrendes Oel ausgefällt. Nachdem zur völligen Ausscheidung desselben die Lösung noch einige Stunden gestanden, wurde die Masse mit Wasser ausgewaschen und. völlig trocken. mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schied sich dann in schönen, gelben, schief vierseitigen Prismen aus, vom Schmelzpunkt 175/6. Wie die Analysen darthun, ist er durch Condensation unter zweimaligem Wasseraustritt entstanden:

I. 0,1871 Sbstz. gab 0,4726 CO_2, 0,0989 H_2O.

II. 0,2129 „ „ 15,1 ccm N, bei t = 18, b = 757.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{28}H_{29}N_2O_5$	I.	II.
C = 68,99	68,89	
H = 5,75	5,87	
N = 8,62		8,36.

Der Körper besitzt nur basische Eigenschaften und ist in Wasser nicht, in siedendem Alkohol dagegen im Verhältniss von 1 zu etwa 60 löslich. Durch Kochen mit Alkalien wird er in keiner Weise verändert.

Salze der Base.

Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und verdünntem Alkohol löslich. Absoluter Alkohol nimmt sie nur sehr schwierig auf und scheidet sie wasserfrei wieder aus.

Chlorhydrat. $C_{28}H_{29}N_3O_5.HCl$.

Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die warme, alkoholische Lösung der Base scheidet sich nach einigen Minuten am Boden des Gefässes das Chlorhydrat als schwerer, öliger Krystallbrei aus. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, worin das Salz etwa im Verhältniss von 1 zu 200 löslich ist, wurde es wasserfrei, vom Schmelzpunkt 220/2 erhalten. Dieses wasserfreie Salz krystallisirt in mikroskopischen, wasserhellen Stäbchen, während das durch Uebergiessen der Base mit wässriger Säure dargestellte Salz in sehr feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln erscheint.

Analyse: 0,1736 Sbstz. gab 0,4080 CO_2, 0,0905 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{28}H_{29}N_3O_5.HCl$	
C = 64,18	64,09
H = 5,54	5,79.

Nitrat. $C_{28}H_{29}N_3O_5.HNO_3$.

Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure zur erkalteten, alkoholischen Lösung der Base scheidet sich nach einiger Zeit das Nitrat langsam in derben, undurchsichtigen Krystallen aus. Aus absolutem Alkohol, worin es etwa im Verhältniss von 1 zu 250 löslich ist, kam es in eigenthümlich zugespitzten, ovalförmigen Krystallen heraus, vom Schmelzpunkt 203/4. Analyse: 0,1996 Sbstz. gab 0,4485 CO_2, 0,1017 H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{29}N_3O_5.HNO_3$	Gefunden
C = 61,10	61,28
H = 5,27	5,66.

Jodmethylat. $C_{28}H_{29}N_3O_5.CH_3J$.

Als die eingedampfte, alkoholische Lösung der Base 1/4 Stunde mit Jodmethyl gekocht worden war, schieden sich beim Erkalten gelbliche, glänzende Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in wasserhellen, stark lichtbrechenden Krystallen herauskamen. Diese enthalten 1 Molekül Alkohol, jedoch so lose gebunden, dass es schon während des Trocknens theilweise entweicht. Der durch Waschen mit wasserfreiem Alkohol und Aether möglichst schnell getrocknete und dann 2 Stunden auf 80 85° erhitzte Körper ergab noch folgenden Gewichtsverlust:

0,2924 Sbstz. verlor 0,0182 g.

Berechnet	Gefunden
C_2H_6O = 6,81	6,22.

Der Rückstand gab folgende Zahlen:

0,2210 Sbstz. gab 0,4450 CO_2, 0,1042 H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{29}N_3O_5.CH_3J$	Gefunden
C = 55,33	54,92
H = 4,93	5,24

Heisser, etwa 80%iger Alkohol löst die Substanz ziemlich leicht, Wasser und wasserfreier Alkohol dagegen bedeutend schwieriger. Aus Wasser kommt sie nur milchig, ohne wahrnehmbare Krystallform heraus. Der Schmelzpunkt lag bei 243°.

Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat.

Analog der Einwirkung von Alkali auf das Additionsprodukt der Oximbase wurde in die durch Eindampfen concentrirte, siedende, wässrige Lösung des Jodmethylats gepulvertes KOH in ziemlicher Menge eingetragen. Es machte sich sogleich intensiver Amingeruch bemerkbar, und nach wenigen Minuten sammelte sich an der Oberfläche ein gelbbraunes, bald erstarrendes Oel an. Es wurde mechanisch aus der Flüssigkeit entfernt, mit warmem Wasser gewaschen und in möglichst wenig Eisessig durch Erhitzen gelöst. Auf Zusatz von viel Wasser zu der warmen Lösung schied sich ein helles Oel ab, das zwar zunächst suspendirt blieb, beim Aufkochen aber sich zu gelblichen, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Flocken zusammenballte. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden daraus schöne, strohgelbe, schiefe, vierseitige Krystalle gewonnen, von Schmelzpunkt 162/4.

Der Körper ist, wie die Analyse angiebt, durch Abspaltung von Trimethylamin und Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat entstanden:

0,1627 Sbstz. gab 0,4222 CO_2, 0,0760 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2O_5$	Gefunden
C = 70,60	70,77
H = 4,98	5,19.

Die Reaktion ist daher in folgender Weise verlaufen:

$$C_{28}H_{29}N_3O_5 . CH_3J + KOH = C_{26}H_{22}N_2O_5 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O.$$

Da die Constitution des Oxims wie auch des Hydrazons durch die Analysen und das in der Einleitung darüber Gesagte völlig aufgeklärt ist, so bedarf es zum Schluss nur noch des Hinweises, dass durch die Existenz dieser Körper zugleich das Vorhandensein einer Ketongruppe im Methylhydrasteïn mit Sicherheit nachgewiesen ist. Es ist daher nur dessen Auffassung als mehrfach substituirte Desoxybenzoïncarbonsäure berechtigt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1890 bis August 1891 in der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt.

Es möge mir vergönnt sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. Freund, für seine mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Auch ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn Geheimrath Prof. Dr. Liebreich für sein gütiges Interesse herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die physiologische Wirksamkeit stickstoffhaltiger Kerne ist in erster Linie bedingt durch die Basicität der Stickstoff-Atome.

II.

Von den Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen gewährt diejenige des Erhitzens im Chlorstrom die meisten Vortheile.

III.

Die Annahme der Gleichheit der Valenzen des Stickstoffs steht mit keiner bisher bekannten Thatsache in Widerspruch.

Vita.

Natus sum, Alfredus Thauss, Berolini die XXII mense Maio MDCCCLXV, patre Augusto, quem praematura morte mihi ereptum valde lugeo, matre Amalia e gente Matthes. Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum domi imbutus, puer septimum annum agens gymnasium reale St. Andreae adii, quod cum per undecim annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Vere anni LXXXV civis almae matris Fridericae-Guilelmae Berolinensis inscriptus, per sex fere annos studiis me dedi cum physicis et philosophicis tum chemicis.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Hofmann, Liebreich interfui. Praeceptores doctissimi mihi fuerunt: du Bois-Reymond, Degener, Freund, Gabriel, de Gizycki, de Helmholtz, de Hofmann, Orth, Paulsen, Rammelsberg, Wichelhaus, Will, Zeller.